

白金触媒電極によるエチレン水素化反応(第1報) : 白金黒付白金による反応速度と反応中の触媒電位に ついて

その他(別言語等) のタイトル	The Hydrogenation of Ethylene on the Platinum Catalyst as Electrode (Part 1) : On the Reaction Rate and Potential of the Catalyst during the Hydrogenation of the Platinized Platinum
著者	富士川 計吉, 中村 正志, 上野 幸三
雑誌名	室蘭工業大学研究報告. 理工編
巻	7
号	1
ページ	67-76
発行年	1970-07-15
URL	http://hdl.handle.net/10258/3488

白金触媒電極によるエチレン水素化反応 (第1報)

— 白金黒付白金による反応速度と反応中の
触媒電位について —

畠

富士川計吉・中村正志・上野幸三

The Hydrogenation of Ethylene on the Platinum Catalyst as Electrode (Part 1)

— On the Reaction Rate and Potential of the Catalyst during
the Hydrogenation of the Platinized Platinum —

Keikichi Fujikawa, Masashi Nakamura and Kōzō Ueno

Abstract

The electrocatalytic hydrogenation of ethylene dissolved in aqueous solution of sulfuric acid has been studied at the platinized platinum electrode. The kinetic parameters have been determined with the gas (ethylene/hydrogen mixture) circulation system, and the electrode potential has been measured during the reaction. The results suggest that the hydrogenation rate is controlled by the diffusion process of the ethylene and hydrogen, and furthermore there is the effect of the self-poisoning of ethylene, and there are at least two surface states of the catalyst for the gas composition.

1. 緒 言

不均一触媒反応の基礎的研究として白金触媒による気相でのエチレン水素化反応に関する報告は多い。しかし水素化反応が進行中の触媒の性質を調べ、作用状態の触媒の表面層の状態を知る試みは重要であるがあまり多くはない。本研究の目的は、水溶液中に於いてエチレン水素化反応の触媒作用を持つ白金を触媒とし、反応速度論的パラメーターを決定して、気相反応で報告されている同様な結果と比較すること、および触媒作用状態の電極電位を測定して、その表面状態を推測することである。

触媒電極によってエチレンの水素化反応を研究した例は、わずかに、パラジウムによる Kemball ら¹⁾、およびニッケルによる Sokolskii²⁾ らのもののみである。また気相反応で用いられるガス循環法を電極系に応用した例は他に見られない。従って触媒作用と電極反応の関連性を基礎にした研究方法の展開ということが、本研究のより大きな目標である。

2. 実験方法

反応は 0.1 N-H₂SO₄ 溶液中に浸した白金黒付白金を触媒電極とし、反応ガスは循環ポンプとリービッヒ型コンデッサーを含むガラス系によって反応中絶えず液中に吹き込むようにし、また系にとりつけたガスクロ用試料注入口により一定時間毎にサンプリングして、ガスクロによる生成エタンの定量をした。ガスクロマトグラムのエタンピーク高さでエタン濃度の間には実験誤差内で直線関係が得られた。エタンの生成は初速度を測ったが、与えられた条件下で実測された生成量対時間の間にはよい直線性が認められた。

触媒電位は、同一溶液内に浸された水素電極の電位を参照して、直流マイクロボルトメーターと自動記録計により連続的に記録した。反応に用いたエチレンは、活性炭とシリカゲルの充填筒を通して、また水素は銅とシリカゲルを通して精製した。電極液は蒸溜水を用いこれに特級 H₂SO₄ を加えて 0.1 N とした。

反応速度の再現性については、メッキ直後は反応速度が大きい、くり返し使用していると速度は小さくなり一定値を与えるようになる。一連の測定が終了したらその都度メッキを行なった。また各反応速度測定の前には予め水素気流中において、参照極との電位差がなくなることを確かめている（この処理を水素処理と呼ぶ）。

測定には 3 つの方法がとられたが、詳細については結果の章で述べる。

3. 実験結果

反応速度とガス組成および電極電位に関して、3 つの方法による測定を行なったので各々について、方法と結果を示す。

〔方法 1〕

触媒電極を水素処理して後水素を循環させる。これに対し循環系の体積の約 1.4% に当る体積のエチレンを加えて混合し、後約 90 分間にエタン発生の初速度を実測する。この後更に、同量のエチレンを加えて同じ測定をくり返す。このようにしていくと測定のくり返しとともに系内にはエタンが蓄積していき、エチレンと水素の分圧が不正確なる恐れがあるが、測定時間全体にわたっての生成エタン量は高々 1% と小さく、またエタンは水素化速度に影響しないことが気相反応の研究から知られているので解析の際の分圧決定にはエタン量を無視した。また、混合されたエチレン量は最終的に約 10% であることから、全域にわたって水素分圧は一定とみなせるものとした。

同様な方法で、反応前に約 2 時間だけエチレン気流中におき、後に水素を少量ずつ加えて測定を行なった（これをエチレン処理と呼ぶ）。また解析には先と同様な仮定をおいた。従って水素処理後の測定結果からエチレン反応次数 $d \log v / d \log P_E$ (P_E はエチレン分圧)、エチレ

ン処理後の測定結果から水素反応次数 $d \log v / d \log P_H$ (P_H は水素分圧) が与えられる。

これら次数を種々の温度で測定した結果を図-1 と 2 に示す。

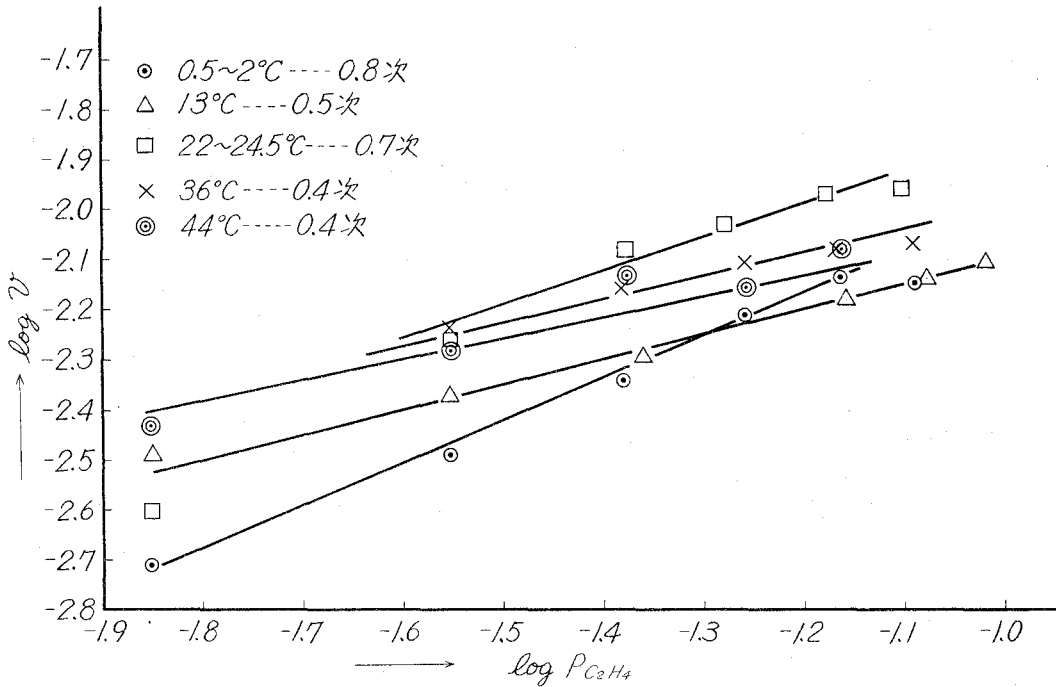


図-1 反応次数 (方法-1 の解析) — 水素処理 —

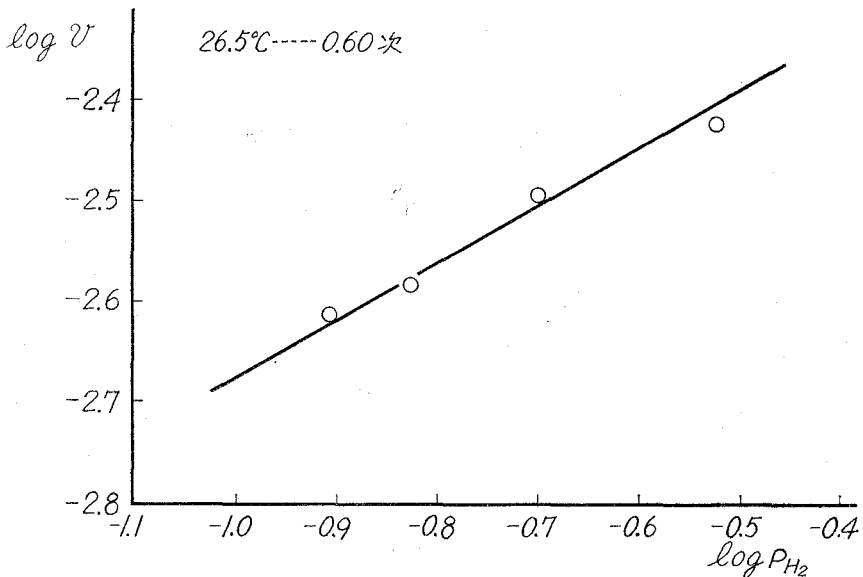


図-2 反応次数 (方法-1 の解析) — エチレン処理 —

水素処理後の結果はエチレン次数 0.8 から 0.4 次と、温度が高いほど次数の低下が起る。また活性化エネルギーは全体にわたって 0 から数 kcal と小さな値を与える。

〔方法 2〕

先の方法と根本的には同じであるが、ガス組成の変域を広くとって測定したのがこの方法である。

この結果を図-3 に示す。ここで水素処理後の場合、水素の多い領域で (低電位) 速度の最大値が現われる。エチレン処理後の速度は水素処理後のものに比べて小さい。電位は組成に対して 3 つに区分することが可能である。

- 1) 低電位領域……水素に富む組成
- 2) 急上昇領域……中間的組成
- 3) 高電位領域……エチレンに富む組成

このような電位はまた、時間的な変化に於いても、組成と関連して特徴的な傾向を示した。この結果中、代表的な例を図-4, 5 に示す。エチレン処理後、水素処理後、共に水素に富む組成では安定な電位、中間的組成では非常に不安定な下降傾向の電位、またエチレンに富む領域では比較的安定な電位をそれぞれ与えた。

反応次数の解析には通常得られている一般的表式 $v = k P_H^m P_E^n$ に於いて、水素圧力 P_H エチレン圧力 P_E とし、 m と n をパラメータにして、これに 1 または 0.5 の組合せを代入した時、実験的速度 v に対し、 $v/P_H^m P_E^n$ がよい一定値を与えるような m, n の組をとった。その結

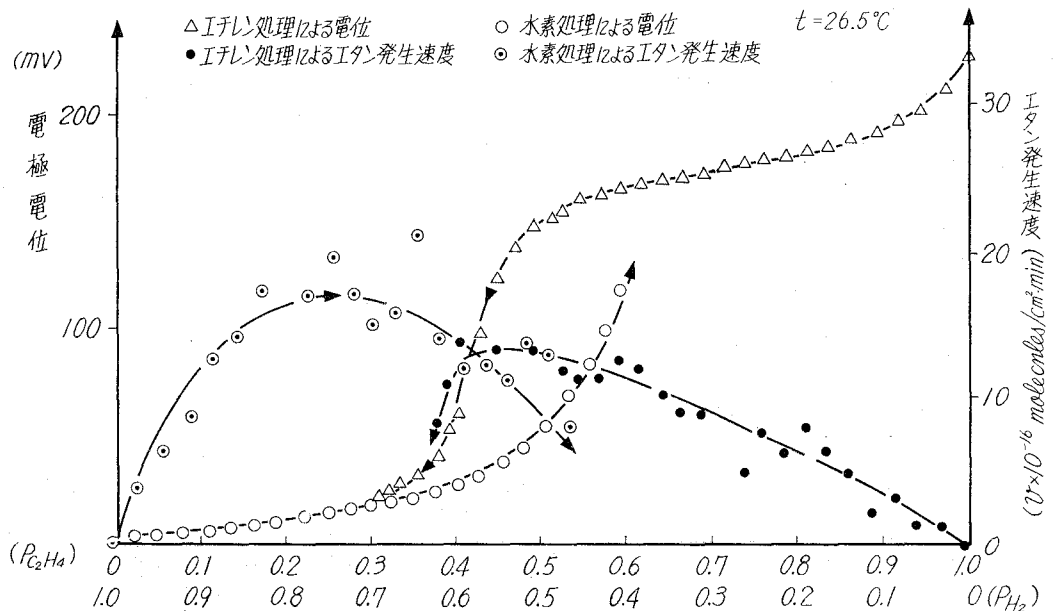


図-3 電位—反応速度 (方法-2)

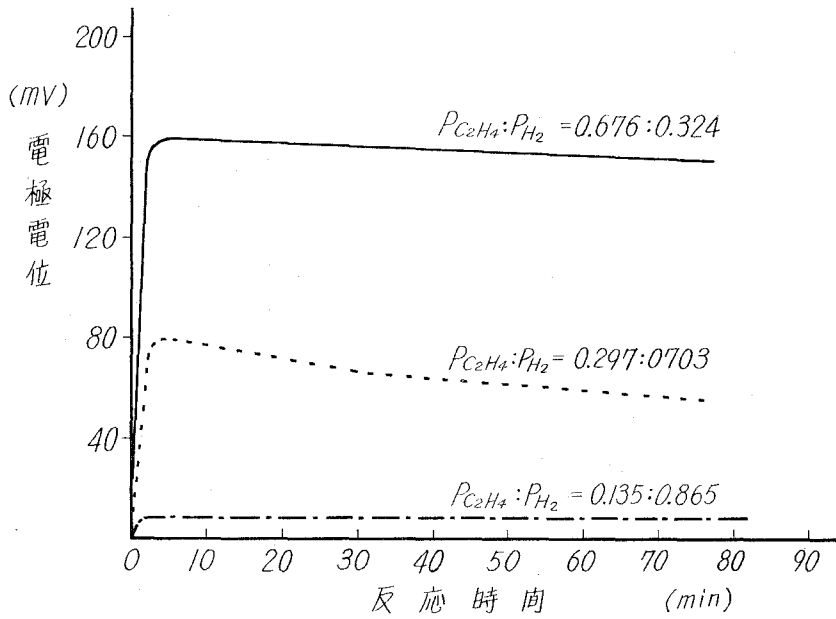


図-4 電位経時変化 (水素処理)

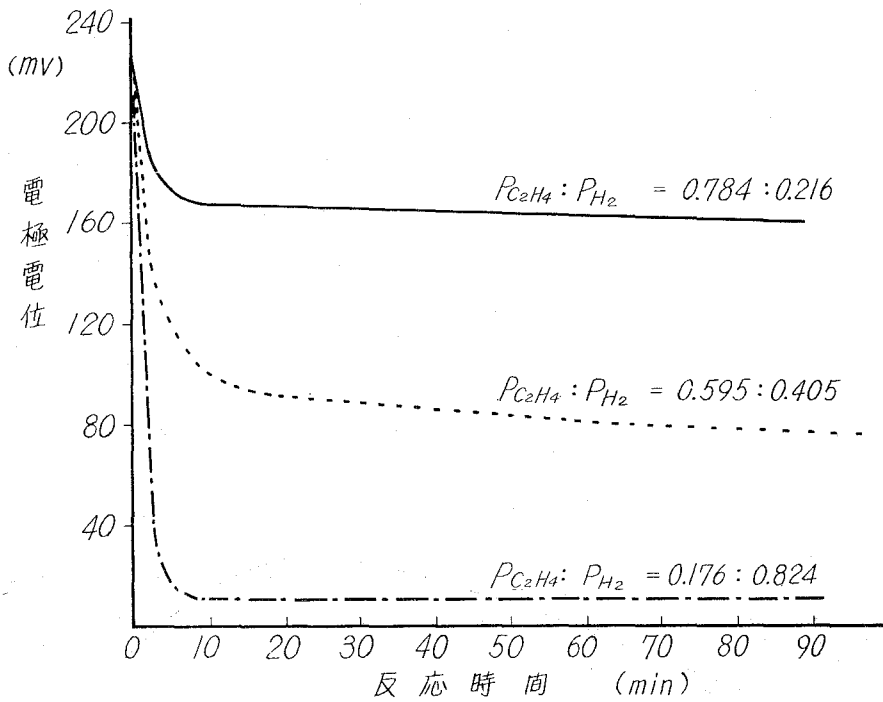


図-5 電位経時変化 (エチレン処理)

果水素処理後は、 $m=1, n=0.5$ 、またエチレン処理後は $m=1, n=1$ が最もよい。このことは図-6 に示した。

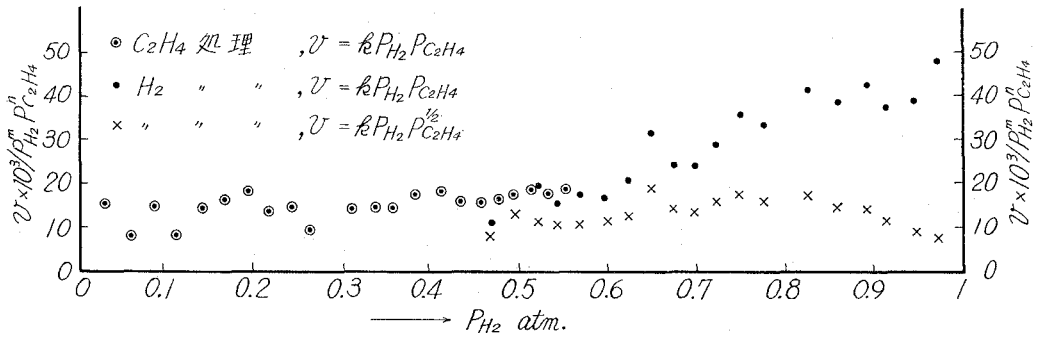


図-6 反応次数，エチレン-水素処理後（方法-2の解析） $t=26.5^{\circ}\text{C}$

〔方法 3〕

水素処理して後、循環系とし、これにとりつけたガスビュレットによって任意量のエチレンを送入して水素と置換する。その後ガスを混合してから反応を開始する。同様な方法でエチレン処理後、水素の任意量を混合して、反応させた。

この結果を図-7と8に示した。すでに方法2で得られた結果と同様な事が言えるが、反応速度の最大値を与える組成は水素処理後とエチレン処理後で相違する。電位の図で矢印で示したのは、測定開始から1時間後に、矢印の先端まで電位降下のあることを示すが、このことから時間に対する電位の不安定が現われるのは極端な組成を除いてほぼ全域にわたっていること、

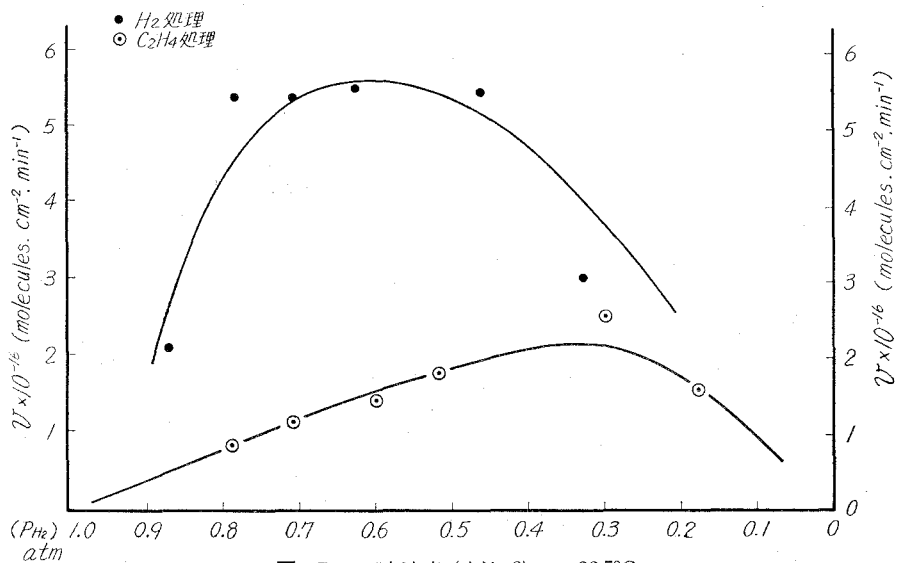


図-7 反応速度（方法-3） $t=26.5^{\circ}\text{C}$

および中間組成の領域では不安定の度が大きくなっていることがわかる。

反応次数も方法2と同様に解析した。その結果を図-9と10に示した。水素処理後は $m=1$, $n=0.5$, エチレン処理後は $m=0.5$, $n=1$ であった。

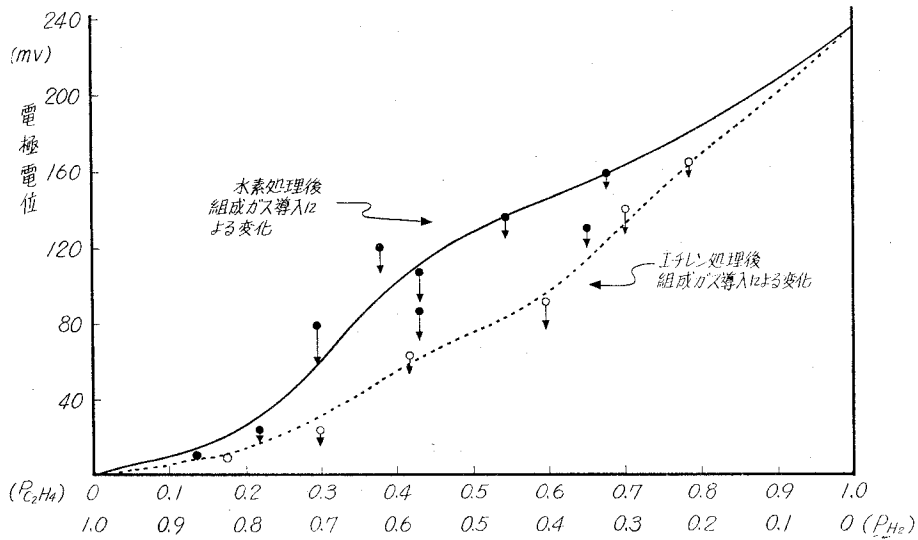


図-8 電位変化 (方法-3) $t=26.5^{\circ}\text{C}$

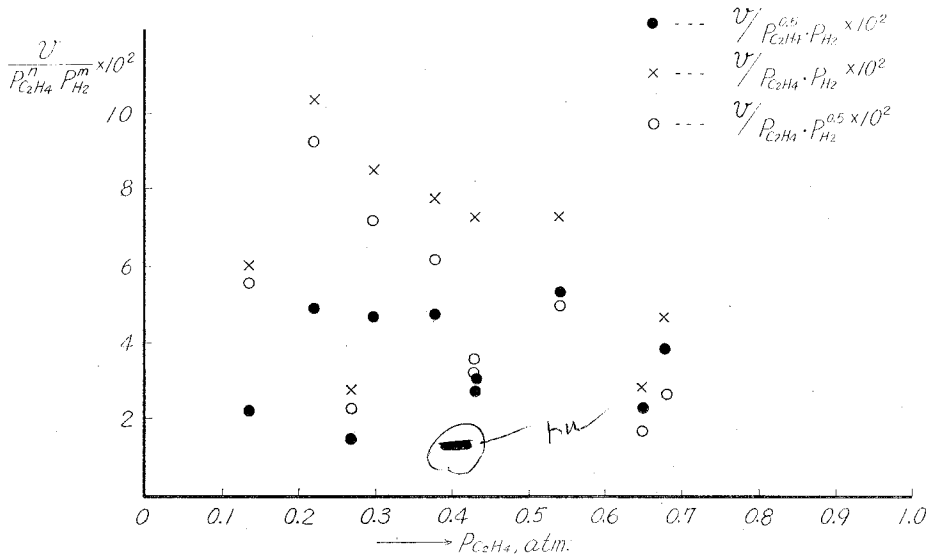


図-9 反応次数, 水素処理 (方法-3の解析)

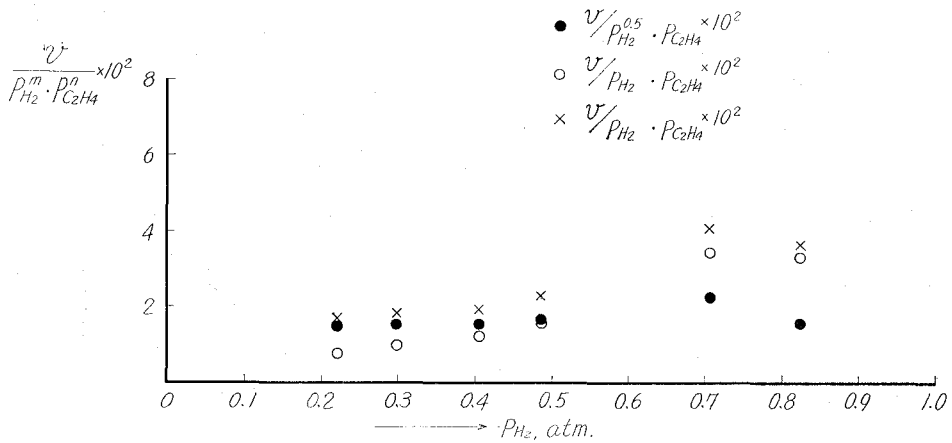


図-10 反応次数—エチレン処理 (方法-3 の解析)

4. 考 察

反応次数について本研究で得られた結果をまとめると表-1 のようである。

また水素処理後のエチレン圧依存性は低温になると 0.8 次となり、これは 1 次反応に近づくものと見れる。活性化エネルギーは 0 から数 kcal であった。これらの結果より反応はエチレンと水素の拡散が律速であり、更にエチレンは触媒との間に強い作用をおよぼす過程を持ち、いわゆる自己被度の現象を示したものと考えられる。

気相反応に対して、白金触媒について報告された結果³⁾は表-2 に示す。

反応次数についてはエチレン次数が 0 から -0.5 次、水素次数が 1 次という結果が多い。この事はエチレンの吸着が飽和状態かまたは自己被毒効果を表わし、水素は分子状で律速段階に関

表-1 白金触媒電極での反応次数

方 法	組 成	反 応 次 数		反 応 温 度
		C ₂ H ₄	H ₂	
1: H ₂ 処理	P _{H₂} 1.0~0.92 ~0.90 ~0.92	0.81		0.5~2.0°C
		0.52		13°C
		0.47		36°C
C ₂ H ₄ 処理	P _{H₂} 0~0.30		0.60	26.5°C
2: H ₂ 処理	P _{H₂} 0~0.53	0.5	1.0	26.5°C
		C ₂ H ₄ 処理	1.0~0.55	1.0
3: H ₂ 処理	P _{H₂} 0.35~0.87	0.5	1.0	26.5°C
		C ₂ H ₄ 処理	P _{H₂} 0.18~0.78	1.0

表-2 白金触媒上でのエチレン水素化文献値

年代	著者名	反応系	状態	反応次数	温度	圧力 (mmHg)		活性化エネルギー (kcal/mole)	前処理
						P_E	P_{H_2}		
1936	Farkas	Static	Black	$P_E < 0, P_{H_2} > 2$	25°C	20-111	20-67	10(0-78°C)	
1943	Rienäcker	Flow	Foil			380	380	4.5	H ₂ 650°C 12 hrs.
1954	Bond	Static	Black	-0.5 1.2	0°C	50-100	50-150		H ₂ 200°C 12 hrs.
1956	Bond	Static	Al ₂ O ₃	-0.5 1.2	0°C	50-200	20-200	9.9 ± 0.5 (0-50°C)	H ₂ 200°C
1956	Bond	Static	SiO ₂	0.5 1.2	0°C	100-250	50-100		H ₂ 200°C
1956	Bond	Static	Al ₂ O ₃ -SiO ₂	-0.5 1.2	0°C	50-290	50-160		H ₂ 200°C
1956	Bond	Static	Pumic	-0.5 1.2	0°C	20-150	20-100		H ₂ 200°C
1958	Schuit		SiO ₂	0.25 0.77	-45°C			8.4	
1960	Kazanshii	Cicul	Wire	-0.5 1.2	0°C	20-80	20-100	10	H ₂ 300°C 30 mins
1964	Sinfeit	Flow		0 0.5		5-300	11-760	16	H ₂ 0°C 10 mins
1964	Bond	Static	Al ₂ O ₃	-0.3 1.0	0°C	100-250	50-100	15	

与しているとすることができる。溶解エチレンの水素化に於いても同様な自己被毒が表われたものであろう。水素の次数についてなお詳細な検討が必要である。

触媒電位については、本実験で、組成に対する3つの区分と時間に対する不安定電位の存在が示された。3つの区分のあることについては、パラジウムについて Kemball¹⁾、およびニッケルについて Sokolskii²⁾ からも報告している。これらの事から、触媒の表面状態にはガス組成によって、少なくとも2種あることを示す。

Beck⁴⁾ はオレフィン結合をもった水に可溶性有機物の水素化実験に於いて、電位変化に対する一つの見方を示した。すなわち水素電極反応が十分に速い触媒電極上で不飽和化合物の水素化反応を行なう場合、電位変化を知れば反応中の吸着水素活量を求め得る場合がある。本実験での結果について、表面で水素電極反応が平衡にあると仮定して計算した水素圧力は、設定した圧力よりもわずかに下まわっていた。このことは拡散律速の下では自然であるが、一方不安定電位が中間ガス組成を中心に広い領域にわたって存在した事と合わせて、エチレンと触媒との強い作用があり表面の性質が反応進行中刻々変化している可能性のある場合は、必ずしも電位と表面活量を、水素電極反応の平衡仮定に基づいて関係づけることは正当ではないと思われる。

結 言

以上の研究結果に基づいて、今後は触媒反応機構と電極電位の関係を明らかにするべく実験計画中である。なお本研究に対し種々の援助と討論をしていただいた、室蘭工業大学、加納久雄教授とその研究室の方々に、および助言をいただいた、触媒研究所、宮原孝四郎教授と延与三千夫助教授に深く感謝いたします。

(昭和45年5月20日受理)

文 献

- 1) L. D. Burke, C. Kemball and F. A. Lewis: *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 913 (1964).
- 2) A. M. Sokolskaya and Sokolskii: *Kinetika i Kataliz*, **6**, 658 (1965).
- 3) J. Horiuti and K. Miyahara: "Hydrogenation of Ethylene on Metallic Catalysts", NSRES-NBS-13, National Beureau of Standards, U. S. A. (1968).
- 4) 延与三知夫・小寺琢朗・横山隆允: *触媒*, **10** (1), 29 (1968). *F. Beck, Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **69**, 199 (1965).